

94-318357/40	A97 D25 E19 G04 L03 M12 (D21)	COLG 93.04.12	A(12-W12A, 12-W12B) D(11-D1B) E(10-B1B, 10-B1D, 10-D3A, 10-D3D, 10-E4H, 10-E4J, 10-E4L2, 10-E4L3, 10-E4M3, 10-H1D) G(2-A3C, 4-B8) L(3-H4E6, 3-H4E9) M(12-A1, 12-B1)
COLGATE PALMOLIVE CO		*EP 620270-A2	
93.04.12 93US-045071 (94.10.19) C11D 7/50, 3/43, 7/24			
Liq. cleaning compsn. for removal of grease or tar - without mechanical action, comprising a polar solvent, a non-polar or weakly polar solvent and a low molecular wt. amphiphile. (Eng)			laundry and as a pretreatment for dishes. The compsn. can also be used as a basic formulation for applications including oral compsns. cosmetics, floor cleaners, bleach compsns. flux removers for printed circuit boards, engine cleaners, degreasers and deinking compsns.
C94-144999 R(AT BE CH DE DK ES FR GB IE IT LI LU NL SE)			
Addnl. Data: OLDENHOVE L, BROZE G			
94.04.11 94EP-302519			
A liq. cleaning compsn. pref. having a surface tension of 10-35 mN/m, incorporates at least:			
(a) a polar solvent;			
(b) a water soluble or water dispersible low molecular wt. amphiphile or a water soluble or water dispersible surfactant or a mixt. of amphiphile and surfactant; and			
(c) a non-polar or weakly polar solvent; the proportions of (a), (b), and (c) being at or near the frictional point for the materials at which the mixt. exists as a single phase.			
USE	The compsn. is particularly useful as a pre-spotting agent for		
			EP 620270-A+

© 1994 Derwent Information Ltd

formula (I): $C_xH_{2x+1}-O-(CH_2CH_2-O)_y-H$ (I) x or y = 1-6; 4-8C polyols; 5-7C polyamines; 5-7C polyamides; and 2-4C alkanols. (c) the non-polar or weakly polar solvent has a dispersion solubility parameter greater than $10(MPa)^{1/2}$ and a hydrogen bonding solubility parameter of less than $15(MPa)^{1/2}$ Pref. the non-polar or weakly polar solvent is selected from: 5-25C alkanes and cycloalkanes; 12-24C aryl alkanes; 6-14C aliphatic and aromatic oils; 10-40C terpenes; and esters of formula (II)	mN/m. (15pp2104DwgNo.0/2)
R-COOR ₁ R, R ₁ = 7-24C alkyl or 6-16C aliphatic hydrocarbon. The compsn. comprising: 15-85 wt. % of the polar solvent; 5-60 wt. % of the amphiphile; and 15-55 wt. % of the non-polar or weakly polar solvent; and opt. further comprising: an anionic surfactant and/or a water-soluble acid.	
EXAMPLE A liq. cleaning compsn. comprising: 33.03 wt. % water; 33.94 wt. % triethylene glycol hexyl ether; and 33.03 4-heptanone; viscosity = 6×10^{-3} Pa. sec. (25 °C, 100 sec ⁻¹); surface tension = 25.9	EP 620270-A

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-306400

(43)公開日 平成6年(1994)11月1日

(51)Int.Cl.⁵
C 11 D 17/00
1/72
3/20

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数45 OL (全14頁)

(21)出願番号 特願平6-73380

(22)出願日 平成6年(1994)4月12日

(31)優先権主張番号 0 4 5 0 7 1

(32)優先日 1993年4月12日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590002611

コルゲート・パーモリブ・カンパニー
COLGATE-PALMOLIVE COMPANY

アメリカ合衆国ニューヨーク州10022, ニューヨーク, パーク・アベニュー 300

(72)発明者 ルイス・オルデンボーゲ

ベルギー王国ベー-3870 ヘクス, メアストラート 2

(72)発明者 ギュイ・ブローズ

ベルギー王国ベー-4330 グラス-オローニュ, リュー・クラスカン 32

(74)代理人 弁理士 渥浅 勝三 (外6名)

(54)【発明の名称】 近三臨界点組成物

(57)【要約】

【目的】 いずれの機械的作用も用いることなく脂肪またはタールの除去に有用な水性三臨界点洗浄剤組成物を提供すること。

【構成】 本発明は、いずれの機械的作用も用いることなく脂肪またはタールの除去に有用である水性洗浄剤組成物に関する。特に、本組成物は、三臨界点で互いに一緒にして一つの連続体を生成して水性洗浄剤組成物を生成する3種類の液相由来であり、そこにおいて、該3種類の相は少なくとも極性溶剤、非極性溶剤または弱極性溶剤および水溶性または水低分子量水分散性両親媒性物質を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面張力が約10～35mN/mであり、少なくとも極性溶剤、水溶性または分散性低分子量両親媒性物質および非極性または弱極性溶剤を含み、そして互いにほぼ化学的に同一である3種類の共存しうる液相由来である液体洗浄剤組成物であって、該3種類の共存しうる液相は、その状態の瞬時の変化が可逆平衡によってそれら全部を1種類の単一相に変換しうるかまたはそれらを互いに一緒にして一つの連続体にして該組成物を生成しうるような状態にあり、その第一相は極性溶剤に最も富み、第二相は水溶性または分散性低分子量両親媒性物質に最も富み、そして第三相は非極性または弱極性溶剤に最も富み、そして該第一相および該第二相間の界面張力は0～約 1×10^{-3} mN/mであり、第二相および第三相間の界面張力は0～約 1×10^{-3} mN/mであり、そして第一相および第三相間の界面張力は0～約 1×10^{-3} mN/mである上記組成物。

【請求項2】 前記極性溶剤が濃度約15～約85重量%で水であり、両親媒性物質は、両方とも約5(MPa) $^{1/2}$ 未満である部分極性バラメーターおよび水素結合性バラメーターを有する水不溶性疎水性部分並びに約10(MPa) $^{1/2}$ より大の部分水素結合性溶解バラメーターを有する水溶性親水性部分を有する有機化合物であり；該両親媒性物質は濃度約5～約60重量%で存在し；そして前記非極性溶剤または弱極性溶剤は、約10(MPa) $^{1/2}$ より大の分散溶解バラメーターおよび約15(MPa) $^{1/2}$ 未満の水素結合性溶解バラメーターを有し、該非極性溶剤または弱極性溶剤は濃度約15～約55重量%で存在している請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 前記低分子量両親媒性物質が、アルキルグリコールアルキルエーテル、式

$C_x H_{2x+1} - O - (CH_2 CH_2 - O -)_y - H$
(式中、xまたはyは1～6である)を有するポリオキシエチレン誘導体、約4個～約8個の炭素原子を有するポリオール、約5個～約7個の炭素原子を有するポリアミン、約5個～約7個の炭素原子を有するポリアミドおよび約2個～約4個の炭素原子を有するアルカノールから本質的に成る群より選択される請求項2に記載の組成物。

【請求項4】 前記非極性溶剤または弱極性溶剤が、約5個～約25個の炭素原子を有するアルカンおよびシクロアルカン、約12個～約24個の炭素原子を有するアリールアルカン、約6個～約14個の炭素原子を有する脂肪族油および芳香族油、約10個～約40個の炭素原子を有するテルペン並びに式

【化1】



(式中、RおよびR₁は、約7個～約24個の炭素原子を互いに有するアルキル基である)を有するエステルから成る群より選択される請求項3に記載の組成物。

【請求項5】 前記非極性溶剤または弱極性溶剤が、6個～16個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素であり且つ組成物中に濃度15～55重量%で存在している請求項1に記載の組成物。

【請求項6】 前記極性溶剤が水であり且つ組成物中に濃度15～85重量%で存在している請求項1に記載の組成物。

【請求項7】 前記組成物が手動ポンプスプレーによって噴霧可能である請求項1に記載の組成物。

【請求項8】 前記組成物中に少なくとも1種類の固体粒子および/または不混和液を含む請求項1に記載の組成物。

【請求項9】 前記非極性溶剤または弱極性溶剤が、約6個～約16個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素である請求項6に記載の組成物。

【請求項10】 前記低分子量両親媒性物質がトリエチレングリコールモノヘキシルエーテルである請求項9に記載の組成物。

【請求項11】 前記両親媒性物質がトリエチレングリコールモノヘキシルエーテルである請求項6に記載の組成物。

【請求項12】 表面張力が約10～35mN/mであり、少なくとも極性溶剤、水溶性または分散性界面活性剤および非極性または弱極性溶剤を含み、そして互いにほぼ化学的に同一である3種類の共存しうる液相由来である液体洗浄剤組成物であって、該3種類の共存しうる液相は、その状態の瞬時の変化が可逆平衡によってそれら全部を1種類の単一相に変換しうるかまたはそれらを互いに一緒にして一つの連続体にして該組成物を生成しうるような状態にあり、その第一相は極性溶剤に最も富み、第二相は水溶性または分散性界面活性剤に最も富み、そして第三相は非極性または弱極性溶剤に最も富み、そして該第一相および該第二相間の界面張力は0～約 1×10^{-3} mN/mであり、第二相および第三相間の界面張力は0～約 1×10^{-3} mN/mであり、そして第一相および第三相間の界面張力は0～約 1×10^{-3} mN/mである上記組成物。

【請求項13】 前記極性溶剤が濃度約15～約85重量%で水であり、両親媒性物質は、両方とも約5(MPa) $^{1/2}$ 未満である部分極性バラメーターおよび水素結合性バラメーターを有する水不溶性疎水性部分並びに約10(MPa) $^{1/2}$ より大の部分水素結合性溶解バラメーターを有する水溶性親水性部分を有する有機化合物であり；該両親媒性物質は濃度約5～約60重量%で存在し；そして前記非極性溶剤または弱極性溶剤は、約10(MPa) $^{1/2}$ より大の分散溶解バラメーターおよび約15(MPa) $^{1/2}$ 未満の水素結合性溶解バラ

(3)

3

メーターを有し、該非極性溶剤または弱極性溶剤は濃度約15～約55重量%で存在している請求項15に記載の組成物。

【請求項14】 前記非極性溶剤または弱極性溶剤が、約5個～約25個の炭素原子を有するアルカンおよびシクロアルカン、約12個～約24個の炭素原子を有するアリールアルカン、約6個～約14個の炭素原子を有する脂肪族油および芳香族油、約10個～約40個の炭素原子を有するテルペン並びに式

【化2】



(式中、RおよびR₁は、約7個～約24個の炭素原子を互いに有するアルキル基である)を有するエステルから成る群より選択される請求項13に記載の組成物。

【請求項15】 前記非極性溶剤または弱極性溶剤が、6個～16個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素であり且つ組成物中に濃度15～55重量%で存在している請求項12に記載の組成物。

【請求項16】 前記極性溶剤が水であり且つ組成物中に濃度15～85重量%で存在している請求項15に記載の組成物。

【請求項17】 前記組成物が手動ポンプスプレーによって噴霧可能である請求項12に記載の組成物。

【請求項18】 前記組成物中に少なくとも1種類の固体粒子および/または不混和液を含む請求項12に記載の組成物。

【請求項19】 前記非極性溶剤または弱極性溶剤が、約6個～約16個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素である請求項12に記載の組成物。

【請求項20】 前記界面活性剤が陰イオン界面活性剤である請求項12に記載の組成物。

【請求項21】 前記界面活性剤が陰イオン界面活性剤である請求項12(すなわち、6?)に記載の組成物。

【請求項22】 汚れで汚染された材料を処理してそれを遊離させるまたは除去する方法であって、該材料上の該汚れの位置に、汚れを遊離させるまたは除去する量の請求項12に記載の組成物を適用することを含む上記方法。

【請求項23】 前記組成物を、除去しにくい汚れで汚染された材料に対してその材料上の汚れの位置に予備処理剤として適用し、その適用後に汚れを水の適用によって除去する請求項22に記載の方法。

【請求項24】 前記組成物を、手洗いする前の付着物を有する皿、または皿洗い洗剤組成物が入っている皿洗い水中のこのような皿の上に予備処理剤として適用する請求項22に記載の方法。

【請求項25】 前記組成物を、洗濯用洗剤組成物が入っている洗浄水中で洗濯物を洗浄する前に、油性または

4

脂肪性の汚れで汚染された洗濯物の該汚れの位置上にブレスボッティング処理剤として適用する請求項22に記載の方法。

【請求項26】 表面張力が約10～35mN/mであり、少なくとも極性溶剤、水溶性または水分散性低分子量両親媒性物質および非極性または弱極性溶剤並びに水溶性酸を含み、そして互いにほぼ化学的に同一である3種類の共存しうる液相由来である液体洗浄剤組成物であって、該3種類の共存しうる液相は、その状態の瞬時の変化が可逆平衡によってそれら全部を1種類の單一相に変換しうるかまたはそれらを互いに一緒にして一つの連続体にして該組成物を生成しうるような状態にあり、その第一相は極性溶剤に最も富み、第二相は水溶性または水分散性低分子量両親媒性物質に最も富み、そして第三相は非極性または弱極性溶剤に最も富み、水溶性酸が第一相、第二相および第三相中に含まれ、そして該第一相および該第二相間の界面張力は0～約1×10⁻³mN/mであり、第二相および第三相間の界面張力は0～約1×10⁻³mN/mであり、そして第一相および第三相間の界面張力は0～約1×10⁻³mN/mである上記組成物。

【請求項27】 前記極性溶剤が濃度約15～約85重量%で水であり、両親媒性物質は、両方とも約5(MPa)^{1/2}未満である部分極性パラメーターおよび水素結合性パラメーターを有する水不溶性疎水性部分並びに約10(MPa)^{1/2}より大の部分水素結合性溶解パラメーターを有する水溶性親水性部分を有する有機化合物であり；該両親媒性物質は濃度約5～約60重量%で存在し；そして前記非極性溶剤または弱極性溶剤は、約10(MPa)^{1/2}より大の分散溶解パラメーターおよび約15(MPa)^{1/2}未満の水素結合性溶解パラメーターを有し、該非極性溶剤または弱極性溶剤は濃度約15～約55重量%で存在している請求項26に記載の組成物。

【請求項28】 前記低分子量両親媒性物質が、アルキレングリコールアルキルエーテル、式C_xH_{2x+1}-O-(CH₂CH₂-O-)_y-H(式中、xまたはyは1～6である)を有するポリオキシエチレン誘導体、約4個～約8個の炭素原子を有するポリオール、約5個～約7個の炭素原子を有するポリアミン、約5個～約7個の炭素原子を有するポリアミドおよび約2個～約4個の炭素原子を有するアルカノールから成る群より選択される請求項27に記載の組成物。

【請求項29】 前記非極性溶剤または弱極性溶剤が、約5個～約25個の炭素原子を有するアルカンおよびシクロアルカン、約12個～約24個の炭素原子を有するアリールアルカン、約6個～約14個の炭素原子を有する脂肪族油および芳香族油、約10個～約40個の炭素原子を有するテルペン並びに式

【化3】



(式中、RおよびR₁は、約7個～約24個の炭素原子を互いに有するアルキル基である)を有するエステルから成る群より選択される請求項28に記載の組成物。

【請求項30】 前記非極性溶剤または弱極性溶剤が、6個～16個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素であり且つ組成物中に濃度15～55重量%で存在している請求項26に記載の組成物。

【請求項31】 前記極性溶剤が水であり且つ組成物中に濃度15～85重量%で存在している請求項26に記載の組成物。

【請求項32】 前記組成物中に少なくとも1種類の固体粒子および/または不混和液を含む請求項26に記載の組成物。

【請求項33】 前記非極性溶剤または弱極性溶剤が、約6個～約16個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素である請求項31に記載の組成物。

【請求項34】 前記低分子量両親媒性物質がトリエチレンジリコールモノヘキシルエーテルである請求項34に記載の組成物。

【請求項35】 汚れで汚染された材料を処理してそれを遊離させるまたは除去する方法であって、該材料上の該汚れの位置に、汚れを遊離させるまたは除去する量の請求項29に記載の組成物を適用することを含む上記方法。

【請求項36】 前記組成物を、除去しにくい汚れで汚染された材料に対してその材料上の汚れの位置に予備処理剤として適用し、その適用後に汚れを水の適用によって除去する請求項37に記載の方法。

【請求項37】 前記組成物を、手洗いする前の付着物を有する皿、または皿洗い洗剤組成物が入っている皿洗い水中のこのような皿に予備処理剤として適用する請求項37に記載の方法。

【請求項38】 前記組成物を、洗濯用洗剤組成物が入っている洗浄水中で洗濯物を洗浄する前に、油性または脂肪性の汚れで汚染された洗濯物の該汚れの位置上にブレスボッティング処理剤として適用する請求項37に記載の方法。

【請求項39】 汚れで汚染された材料を処理してそれを遊離させるまたは除去する方法であって、該材料上の該汚れの位置に、汚れを遊離させるまたは除去する量の請求項26に記載の組成物を適用することを含む上記方法。

【請求項40】 前記組成物を、除去しにくい汚れで汚染された材料に対してその材料上の汚れの位置に予備処理剤として適用し、その適用後に汚れを水の適用によって除去する請求項39に記載の方法。

【請求項41】 前記組成物を、手洗いする前の付着物

6
を有する皿、または皿洗い洗剤組成物が入っている皿洗い水中のこのような皿の上に予備処理剤として適用する請求項39に記載の方法。

【請求項42】 前記組成物を、洗濯用洗剤組成物が入っている洗浄水中で洗濯物を洗浄する前に、油性または脂肪性の汚れで汚染された洗濯物の該汚れの位置上にブレスボッティング処理剤として適用する請求項39に記載の方法。

10 【請求項43】 前記組成物を表面上の親油性汚れに噴霧し、該汚れがそれによって吸収されるまでその上に表面付着性液としてそれが残っている請求項39に記載の方法。

【請求項44】 前記組成物を表面上の親油性汚れに噴霧し、該汚れがそれによって吸収されるまでその上に表面付着性液としてそれが残っている請求項35に記載の方法。

20 【請求項45】 前記組成物を表面上の親油性汚れに噴霧し、該汚れがそれによって吸収されるまでその上に表面付着性液としてそれが残っている請求項22に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、場合により界面活性剤不含であり且ついずれの機械的作用も用いることなく脂肪またはタールの除去に有用である水性洗浄剤組成物に関する。特に、本組成物は、三臨界点付近で互いに一緒にして一つの連続体を生成する3種類の液相を含み、そこにおいて、該3種類の相はそれぞれ、極性溶剤、非極性溶剤または弱極性溶剤および水溶性または水分散性低分子量両親媒性物質を本質的に含む。』

【0002】

【従来の技術】 液相合成有機洗剤組成物は、ヒトの毛髪用シャンプー用および皿の手洗い用(皿を機械洗浄する自動皿洗いとは区別される)皿洗い洗剤として長く用いられてきた。液体洗剤組成物は、更に、床および壁を清浄にするためのバイン油液の場合のように硬質表面洗浄剤として用いられてきた。より最近になって、明らかにそれらが使用に好都合であり、瞬時に洗浄水中に不溶性であり、そして「ブレスボッティング」用途で用いて引続きの洗浄によって洗濯物から汚れおよびしみを除去するのを容易にできることがわかった。それらが洗濯用洗剤としても成功したことが実証された。液体洗剤組成物は、陰イオン、陽イオンおよび非イオン界面活性剤、ビルダー並びに助剤から成り、助剤としては、親油性汚れおよびしみに対して溶剤として作用しうる親油性物質があった。上述の種々の液体水性合成有機洗剤組成物は、ミセル分散液およびエマルジョンを生成することによって洗浄水などの水性媒質中に油性の汚れを含む親油性物質を乳化させるのに役立つ。

50 【0003】 洗浄作用は、与えられた表面から汚れを除

去する多少複雑な工程と考えることができる。この工程において一般的に必要とされる駆動力は、機械的エネルギー（摩擦、摩耗、音波処理等）、液体による溶媒和、熱じょう乱、汚れ-溶剤界面張力減少、化学的改質（触媒または酵素に助けらるかまたは助けられない苛性アルカリ、酸性、酸化的、還元的加水分解）、汚れまたは汚れ残留懸濁（例えば、ミセル溶液中）等である。

【0004】洗浄作用が水液状ビヒクル中で起こる場合、概して、疎水性の汚れを除去するのに補助洗浄剤、特に、界面活性剤が必要とされる。更に、大部分の家庭内の洗浄作業において、洗浄機序の成功は水／油界面張力の減少に基いている。一般的に認められた理論は、組成物と油との間に存在する低界面張力のために油性汚れが組成物中に容易に分散するかまたは均一に溶解するということである。

【0005】もう一つの説明を引き出すことができる。低界面張力ゆえに、液体洗剤組成物は汚れ全体にまたは支持体および汚れの間に容易に拡散し、それによって全部の結合力を弱体化し：続いて汚れを支持体から自発的に除去する。これが、最後には乳化される汚れを実際に可溶化することなく油性汚れを除去する原因である。乳化は汚れを除去する一つの機序であるが、親油性物質を支持体から除去する場合に通常のエマルジョンよりもはるかに有効であるマイクロエマルジョンの生成の仕方が最近発見された。このようなマイクロエマルジョンは、英國特許第2,190,681号明細書並びに米国特許出願第06/866,029号明細書、同第07/085,902号明細書、同第07/120,250号明細書および同第07/267,872号明細書に記載されており、その大部分は硬質表面対象、例えば、バスタブおよび流しの洗浄に有用な酸性マイクロエマルジョンであって、石鹼かすおよび石灰スケールをそこから除去するのに特に有効である該マイクロエマルジョンに関する。米国特許出願第07/267,872号明細書において、マイクロエマルジョンは本質的に中性であってよいし、しかもそれ自体が親油性汚れを支持体からマイクロエマルジョン化するのに有効であると考えられる。米国特許出願第07/313,664号明細書には、そのままでも希釈した状態でも皿を洗浄し且つそれから脂肪性付着物を除去するのに有用である軟質マイクロエマルジョン液体洗剤組成物が記載されている。このような組成物は、マイクロエマルジョンの界面活性成分として陰イオン系および陽イオン系洗剤の複合体を含む。

【0006】論及された種々のマイクロエマルジョンは、炭化水素であってよい親油性物質：1種類または複数の陰イオン系および/または非イオン系洗剤であってよい界面活性剤；ポリ低級アルキレングリコール低級アルキルエーテル、例えば、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルであってよい補助界面活性剤；並びに水を含む。

【0007】マイクロエマルジョンの形の洗剤組成物の製造および使用は、洗浄力および脂肪性汚れの除去を有意に改良するが、本発明は、マイクロエマルジョンと比較されるように改良された洗浄を有する水性近三臨界洗浄剤組成物の生成によってまた更にそれらを改良する。

【0008】場合により界面活性剤不含である本水性洗浄剤組成物は、機械的作用を用いることなく水基マイクロエマルジョンに匹敵する増大した脂肪およびタール除去能力を提供する。これらの水基マイクロエマルジョンはいずれも、本発明の好ましい界面活性剤不含組成物に匹敵する界面活性剤を含む。

【0009】大部分の家庭内の洗浄作業において、洗浄機序の成功は水／油界面張力の減少に基いている。この機構において、相の熱力学により、超低界面張力は「臨界点」、特に、近「三臨界点」と称する独特の組成物の直近で達成されうると予想され、それらの性質は、グリフィス (Griffiths) (ロバート (Robert) B.) ウィーラー (Wheeler) (ジョン (John) C.)、多成分系における臨界点 (Critical points in multicomponent systems) Phys. Rev. A, ニューヨーク, 1970, 2, (3), (9月), 1047~1064頁；グリフィス (ロバート B.)、3成分および4成分流体混合物中の三臨界点に関する熱力学的模型 (Thermodynamic model for tricritical points in ternary and quaternary fluid mixtures.) J. Chem. Phys., ランカスター, 1974, 60, (1), 195~206頁；ウィドム (Widom), B. 3成分および4成分流体混合物中の三臨界点 (Tricritical points in three- and four-component fluid mixtures) J. Phys. Chem., ワシントン, 1973, 77, (18), 2196~2200頁；ウィドム (B.)、平衡状態にある三流体相の界面張力 (Interfacial tensions of three fluid phases in equilibrium.) J. Chem. Phys., ランカスター, 1975, 62 (4) 1332~13360頁およびラング (Lang) (J. C.) ウィドム (B.)、三液相の平衡およびベンゼン-エタノール-水-硫酸アンモニウム混合物中の三臨界点に対するアプローチ (Equilibrium of three liquid phases and approach to the tricritical point in benzene-ethanol-water-ammonium sulfate mixtures) Physics A, アムステルダム, 1975, 81A, 190~213頁；およびウィドム (B.) 三相平衡お

40

50

より三臨界点 (Three-phase equilibrium and the tricritical point.) キナン, メキシコ, 1981, 3, A, 143~157頁に広範囲に記載された。
 【0010】このような臨界組成物において界面活性剤は不可欠なものではないということを指摘する必要がある。更に、今日の洗浄システムで現在達成されるものよりはるかに低い表面張力を得るのに三臨界点で正しくることは全く不可欠ではない。三臨界点理論が油の回収を促進するために既に高度に吟味されてきたことに注目することは価値がある。これらの研究は、フレミング (Fleming) (P. D.) ヴィナティエリ (Vinatori) (J. E.)、多成分流体の相挙動 (Phase behavior of multicomponent fluids.) J. Phys. Chem., ワシントン 1977, 66, (7), 3147~3154頁およびヴィナティエリ (ジェームズ (James) E.) フレミング (ポール (Paul) D.)、界面活性剤系の相挙動の表現における疑似成分の使用 (Use of pseudocomponents in the representation of phase behavior of surfactant systems.) Soc. Pet. Eng. J., ダラス, 1979, 19, 289~300頁; フレミング (ポール D.) ヴィナティエリ (ジェームズ E.)、臨界点に近い多成分系の相容量挙動の定量的解釈 (Quantitative interpretation of phase volume behavior of multicomponent systems near critical points.) AIChE J., ニューヨーク 1979, 25, (3), 493~502頁; フレミング (ポール D.) ヴィナティエリ (ジェームズ E.)、界面活性剤を用いる油回収システムにおける臨界現象の役割 (Role of critical phenomena in oil recovery systems employing surfactants.) J. Colloid Interface Sci., ニューヨーク 1981, 81, (2), 319~331頁; ヴィナティエリ (ジェームズ) フレミング (ポール D.)、第三の油回収用界面活性剤系の多変量の最適化 (Multivariate optimization of surfactant systems for tertiary oil recovery.) Soc. Pet. Eng. J., ダラス 1981, (2), 77~88頁; スミス (Smith) (デュアン (Duane), H.)、古典的液体の三臨界点付近の界面張力。臨界スケーリング理論の予想の正当性に対する実験的証拠 (Interfacial tensions near the

tricritical points of classical liquids: experimental evidence for the validity of the prediction of critical scaling theory.) J. Chem. Phys., ランカスター 1986, 85, 1545~1558頁およびスミス (デュアン H.)、低張力に促進された油回収用の界面活性剤の設計に対する補助としての三臨界点 (Tricritical points as an aid to the design of surfactants for low-tension enhanced oil recovery.) AOSTRA J. Res., エドモントン (アルバータ) 1984, (4), 245~265頁に広範囲に記載されている。
 1926年に、コーンスタム (Kohnstamm) は、3種類の共存しうる流体相が一緒になり且つ同一になる点である3成分液体混合物中の「第二順位の」臨界点の理論的可能性を展開した。コーンスタム (P. h.)、Handbuch der physik, 1926, 10巻, 4章, 混合物の熱力学 (Thermodynamik der Gemische), 270~271頁, H. ガイガー (Geiger) および K. シール (Scheel) (スプリンガー (SPRINGE R), ベルリン)。コーンスタムは、更に、このような点を見出すことが極めて難しいことを強調した。
 【0011】本発明の水性洗浄用近三臨界点組成物は、濃厚な住宅用ケア製品および身体用ケア製品で用いるのに適切である。本発明の近三臨界点組成物は無害成分を含む。本近三臨界点組成物は、場合により界面活性剤不含である超濃厚洗浄用または状態調節用液体製品の製造を可能にする。
 【0012】本発明により、室温若しくはそれより冷たい温度または更に高温において親油性汚れで汚染された材料を予備処理し且つ洗浄するのに適当な近三臨界点洗浄剤組成物は、水などの極性溶剤、水溶性または水分散性低分子量両親媒性物質および非極性または弱極性溶剤を含み、そこにおいて3種類の相は三臨界点で一緒に一つの連続体になった。本発明は、更に、親油性汚れなどの汚れで汚染された対象および材料を本発明の組成物で処理して、該材料上の該汚れの位置に対して汚染を遊離させるまたは除去する量の本発明の三臨界点組成物を適用することによって機械的作用を用いることなくこのような汚れを遊離させ且つ除去する方法に関する。
 【0013】本水性洗浄剤組成物は、3系列の臨界点の境界である三臨界点にまたはその直近に存在する。三臨界点は、3種類の共存しうる相全部が同時に同一になる熱力学的点である。三臨界点において、極性溶剤 (水) の混合相と低分子量両親媒性物質との間の界面張力は実質的にゼロであり、低分子量両親媒性物質の混合相と非

極性溶剤（油）または弱極性溶剤との間の界面張力は実質的にゼロであり、そして極性溶剤と非極性溶剤または弱極性溶剤との間の界面張力は実質的にゼロである。したがって、本発明の洗浄剤組成物の洗浄機序は、極性溶剤／非極性溶剤界面張力がゼロの値に近づくようなその減少に基いている。

【0014】本発明の組成物の転相温度（PIT）は約0～約80°C、更に好ましくは、約15～約40°Cである。転相温度は、水に対しておよび油に対して等親和性*

$$\text{比率 (a)} = \frac{\text{油の重量\%}}{\text{水の重量\%} + \text{油の重量\%} + \text{添加剤の重量\%}}$$

$$\text{比率 (g)} = \frac{\text{低分子量両親媒性物質の重量\%}}{\text{組成物 100 重量\%}}$$

$$\text{比率 (e)} = \frac{\text{添加剤の重量\%}}{\text{水の重量\%} + \text{添加剤の重量\%}}$$

（式中、水の重量分率は $(1-g)(1-a)(1-e)$ に等しく、aは約0.1～約0.9、更に好ましくは、約0.3～約0.7であり、gは約0.1～約0.6、更に好ましくは、約0.2～約0.4であり、そしてeは約0～約0.5、更に好ましくは、約0.05～約0.25であり、添加剤は水溶性添加剤、極性補助溶剤または電解質である）を有する。

【0016】添加剤は、溶剤構造を強化するかまたは破壊するように水の構造を変更することができる水溶性分子（電解質または有機物質）である。したがって、このような化学物質を加えることにより、水中の電荷をもたない有機成分、特に、両親媒性分子の溶解性が変更される。上記化学物質は二つの種類に分類される。すなわち、塩析（またはコスモトロビック）物質は水の構造を補強し、そして有機分子を水和するのにほとんど利用できないようになる。（塩析および塩溶物質をそれぞれリオトロープおよびヒドロトロープとも称する。）一方、塩溶（またはカオトロビック）物質は水の構造を混乱させ、それによって「穴」に匹敵する作用を生じる。結果として、それらは水中の極性有機分子の溶解性を増大させる。

【0017】実際に、リオトロビック物質は、水を油および両親媒性物質双方と一層不相溶性にする。その結果は、PITの減少および超三臨界特性の増大である。水および油を「会合させる」のに必要とされる低分子量両親媒性物質の量は、概して、塩析物質の存在下で増加する。ヒドロトロビック物質は反対の作用を有する。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、見掛け粘度が

*の低分子量両親媒性物質が存在する温度である。それは、富水相と非極性溶剤相または弱極性溶剤相との間の低分子量両親媒性物質の分配が一である温度である。すなわち、富水相中の低分子量両親媒性物質の重量分率は非極性溶剤相中の低分子量両親媒性物質の重量分率と等しい。

【0015】三臨界点組成物は、

【数1】

油の重量%

10^2 秒^{-1} で約1～約1,000 cps、更に好ましくは、約1～約100 cps であり且つ表面張力が約1.0～約3.5 mN/m である水性近三臨界点組成物であって、およそ重量で極性溶剤を15～85重量%；非極性溶剤または弱極性溶剤を15～55重量%；および水溶性または分散性低分子量両親媒性物質を約5～約60重量% 含む上記組成物に関する。

【0019】したがって、本発明の目的は、機械的作用

30 を用いないかまたは用いる洗浄作業において有用である水性三臨界点洗浄剤組成物を、脂肪およびタールを除去するために、特に、該三臨界点組成物を多孔質表面中に浸透させることによって支持体に対する汚れの付着を破壊するため提供することである。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明は、見掛け粘度が 10^2 秒^{-1} および 25°C で約0.2～約1,000 cps、更に好ましくは、約1～約100 cps であり且つ表面張力が約1.0～約3.5 mN/m である水性近三臨界

40 点組成物であって、およそ重量で

（a）非極性溶剤若しくは弱極性溶剤またはそれらの混合物を15～55%、更に好ましくは25～50%、そして最も好ましくは30～45%；

（b）水溶性または水低分子量分散性両親媒性物質を5～60%、更に好ましくは10～50%、そして最も好ましくは15～40%；

（c）極性溶剤を15～55%、更に好ましくは20～40%、そして最も好ましくは25～35%、そこにおいて該組成物は場合により界面活性剤不含であり；およ

(d) 水溶性添加剤を0~20%、更に好ましくは0.5~1.5%、そして最も好ましくは1.0~10%含む上記組成物に関する。

【0021】本発明の水性近三臨界点組成物は、三臨界点組成物中に選択的成分を含むことによって商業用および工業用双方の用途の製造用基礎配合として用いることができる。種々の用途に対して生成することができる典型的な組成物は、口腔用組成物、化粧品、ハンドクリーム、美顔用クリーム、アイシャドー、リップスティック、金属艶出剤、織物洗浄剤、シャンプー、床洗浄剤、洗浄用ペースト、タイル洗浄剤、バスタブ洗浄剤、漂白組成物、軟膏、オーブンクリーナー、しみ抜き剤、織物柔軟剤、漂白プレスボッター、皿洗い用プレスボッター、自動皿洗い用組成物、洗濯用プレスボッター、薬剤組成物、石炭スラリー、石油掘削泥、洗浄用プレスボッターおよび落書きまたはペイントリムーバー、グラウト用防カビクリーナー、印刷回路板用フラックスリムーバー、エンジンクリーナーおよび脱脂剤、印刷機用の脱インキ組成物、並びに漏出した原油で汚染された海岸線のための海岸線洗浄剤、更には、口腔疾患の処置などの医療処置に関する洗浄機序かまたは薬剤使用の供給のために腔中または多孔質表面中に供給される必要がある活性成分を含む何等かの組成物である。

【0022】本発明は、場合により界面活性剤不含であり、表面張力が25°Cで約1.0~約3.5 mN/mであり、互いにはほぼ化学的に同一である3種類の共存しうる液相由来である液体洗浄剤組成物であって、該3種類の共存しうる液相は互いに一緒に一つの連続体になって該組成物を生成しており、そこにおいて、第一相は大部分が極性溶剤であり、第二相は大部分が水溶性または分散性両親媒性物質であり、そして第三相は大部分が非極性溶剤または弱極性溶剤であり、該第一相および該第二相間の界面張力は0~約1x10⁻³ mN/mであり、第二相および第三相間の界面張力は0~約1x10⁻³ mN/mであり、そして第一相および第三相間の界面張力は0~約1x10⁻³ mN/mである上記組成物に関する。

【0023】好ましい組成物において、極性溶剤【第一相である】は、【例えば】濃度約1.5~約8.5重量%で水であり、低分子量両親媒性物質は、両方とも約5 (MPa)^{1/2} 未満である部分ハンセン極性パラメーターおよび水素結合性パラメーターを有する水不溶性疎水性部分並びに約1.0 (MPa)^{1/2} より大の部分ハンセン水素結合性溶解パラメーターを有する水溶性親水性部分を有する有機化合物であり；該両親媒性物質は濃度約5~約6.0重量%で存在し；そして非極性溶剤または弱極性溶剤は、約1.0 (MPa)^{1/2} より大のハンセン分散溶解パラメーターおよび約1.5 (MPa)^{1/2} 未満のハンセン水素結合性溶解パラメーターを有し、濃度約1.5~約5.5重量%で存在している。

【0024】極性溶剤の主な特徴は、それが低分子量両親媒性物質と水素結合を生成する能力を有し、そして極性溶剤の誘電率が3.5より高いことである。水以外に、本組成物で用いるのに適当な他の極性溶剤は、ホルムアミド、グリセロール、グリコールおよび過酸化水素並びにそれらの混合物である。前述の極性溶剤は水と混合して混合極性溶剤系を生成することができる。近三臨界点組成物中の水などの極性溶剤の濃度は、約1.5~約5.5重量%、更に好ましくは約2.0~約4.0重量%である。

【0025】本水性近三臨界点組成物の有機非極性または弱極性溶剤成分は、よごれに対する溶剤を含み、親油性であり、そして適当な油、例えば、約5個~約25個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素であるのが好ましく且つ式C_nH_{2n+2} (式中、nは5~25、更に好ましくは6~16である)を有する非極性油である。このような脂肪族炭化水素は、直鎖パラフィンまたはイソパラフィンであるのが望ましく、これらの内、飽和であり且つ6個~16個の炭素原子を有するものが好ましく、8個~18個の炭素原子を有するイソパラフィンも好ましい。最も好ましい脂肪族炭化水素溶剤はデカンである。非極性溶剤または弱極性溶剤のハンセン分散溶解パラメーターは25°Cで少なくとも1.0 (MPa)^{1/2} 、更に好ましくは、少なくとも約1.4.8 (MPa)^{1/2} であり、ハンセン極性溶解パラメーターは約1.0 (MPa)^{1/2} 未満であり、そしてハンセン水素結合性溶解パラメーターは約1.5 (MPa)^{1/2} 未満である。非極性溶剤または弱極性溶剤の選択において、考慮されるべき重要なパラメーターは、疎水性鎖の長さおよび立体配置、分子の極性並びにその分子容である。

【0026】25°Cで水中に5重量%未満可溶性である非極性溶剤または弱極性溶剤は、約5個~約25個の炭素原子、更に好ましくは約6個~約16個の炭素原子を有するアルカンおよびシクロアルカン；約12個~約24個の炭素原子を有するアリールアルキル；約10個~約40個の炭素原子、更に好ましくは約10個~約30個の炭素原子を有するテルペン；並びに式

【化4】



(式中、RおよびR₁は、約7個~約24個の炭素原子、更に好ましくは約8個~約20個の炭素原子を互いに有するアルキル基である)を有するエステルから本質的に成る群より選択される。若干の典型的な非極性溶剤または弱極性溶剤は、ヘキサデカン、テトラデカン、フェニルヘキサン、酢酸デシル、2-ウンデカノン、リモネン、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、アシビン酸ジイソプロピル、乳酸セチルおよびリンゴ酸ジオクチル並びにそれらの混合物である。

【0027】近三臨界点組成物中の非極性溶剤または弱極性溶剤の濃度は約15～約55重量%、更に好ましくは約25～約40重量%である。

【0028】近三臨界点組成物中の低分子量両親媒性物質の濃度は約5～約60重量%、更に好ましくは約15～約40重量%である。

【0029】本組成物の低分子量両親媒性物質は、極性溶剤および非極性溶剤と結合することができる少なくとも二つの部分から成る分子である。低分子量両親媒性物質の分子量の増大は水／油結合能力を増大させ、極性溶剤および非極性溶剤または弱極性溶剤を結合するのに一層少ない低分子量両親媒性物質が必要とされることを意味する。少なくとも一部分は本質的に疎水性であり、ハス

基	分子量	d_d	d_p	d_H
$-\text{CH}_2-\text{OH}$	31	15.5	16.1	25.4
$-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	30	13.8	9.3	16.7
$-\text{CO}-\text{NH}_2$	44	13	14.1	13.4
$-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$	73	13.7	11.4	13.6
$-\text{CH}_2-\text{EO}-\text{OH}$	75	14.9	8.1	17.5
$-\text{CH}_2-\text{EO}_2-\text{OH}$	119	14.8	2.6	14.8
$-\text{CH}_2-\text{EO}_3-\text{OH}$	163	14.7	2.1	18.3
$-\text{CH}_2-\text{EO}_4-\text{OH}$	207	14.7	1.9	12.4
$-\text{COO}-\text{CH}_3$	59	13.7	8.3	8
$-\text{CO}-\text{CH}_3$	43	16.5	17.9	6.8
$-\text{C}_3\text{H}_7$	43	13.7	0	0
$-\text{C}_4\text{H}_9$	57	14.1	0	0
$-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	141	15.8	0	0

この表は、種々の基の溶解パラメーターを示す。水素結合性溶解パラメーターは常に10より大であるので、第一系列は両親媒性分子の親水性部分として用いることができる。最後の基は、それらの極性および水素結合性溶解パラメーターが1未満であるので、両親媒性物質の疎水性部分として用いることができる。中央にある基（エステルおよびケトン）は、両親媒性分子に有意に寄与するものとして用いることができない。両親媒性物質はケトンまたはエステル機能を含むことがあるが、これらの機能が両親媒性物質性能に直接寄与しないことは注目すべきである。 d_d は、室温で測定されるハンセン分散溶解パラメーターであり； d_p は、室温で測定されるハンセン極性溶解パラメーターであり； d_H は、室温で測定されるハンセン水素結合性溶解パラメーターである。特に、濃度約5～約60重量%、更に好ましくは約15～約40重量%で存在する好ましい低分子量両親媒性物質は、式

$\text{C}_x\text{H}_{2x+1}-\text{O}-\text{(CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{)}_x-\text{H}$
(式中、 x および/または y は1～6、更に好ましくは

*ンセン部分極性および水素結合性溶解パラメーターは5 (MPa)^{1/2} 未満である。少なくとも一部分は本質的に水溶性であり、ハンセン部分水素結合性溶解パラメーターは10 (MPa)^{1/2} であるかそれより大である。

【0030】親水性および疎水性部分を決定するためには、低分子量両親媒性分子（両親媒性物質）は以下の規則にしたがって切断される必要がある。すなわち、疎水性部分はいずれの窒素または酸素原子も含むべきではない；親水性部分は、概して、酸素または窒素原子に対しても直接結合した炭素原子を含むヘテロ原子を含む。

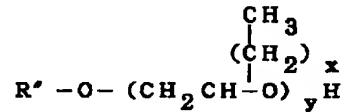
【0031】

【表1】

基	分子量	d_d	d_p	d_H
$-\text{CH}_2-\text{OH}$	31	15.5	16.1	25.4
$-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	30	13.8	9.3	16.7
$-\text{CO}-\text{NH}_2$	44	13	14.1	13.4
$-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$	73	13.7	11.4	13.6
$-\text{CH}_2-\text{EO}-\text{OH}$	75	14.9	8.1	17.5
$-\text{CH}_2-\text{EO}_2-\text{OH}$	119	14.8	2.6	14.8
$-\text{CH}_2-\text{EO}_3-\text{OH}$	163	14.7	2.1	18.3
$-\text{CH}_2-\text{EO}_4-\text{OH}$	207	14.7	1.9	12.4
$-\text{COO}-\text{CH}_3$	59	13.7	8.3	8
$-\text{CO}-\text{CH}_3$	43	16.5	17.9	6.8
$-\text{C}_3\text{H}_7$	43	13.7	0	0
$-\text{C}_4\text{H}_9$	57	14.1	0	0
$-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	141	15.8	0	0

1～6である)を有するポリオキシエチレン誘導体、約4個～約8個の炭素原子を有するポリオール、約5個～約7個の炭素原子を有するポリアミン、約5個～約7個の炭素原子を有するポリアミド、約2個～約4個の炭素原子を有するアルカノールおよび式

【化5】



(式中、 R' は、約1個～約8個の炭素原子を有するアルキレン基であり、 x は0～2であり、そして y は約1～約5である)を有するアルキレングリコールアルキルエーテルから本質的に成る群より選択される。低分子量両親媒性物質の分子量は約76～約300、更に好ましくは約100～約250である。特に好ましい低分子量両親媒性物質は、プロピレングリコール- n -ブチルエーテル、トリブロピレングリコール- n -ブチルエーテ

ル、プロピレングリコール-*t*-ブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、ヘキサンジオール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノヘキシルエーテルおよびテトラエチレングリコールモノヘキシルエーテル並びにそれらの混合物、例えば、約2:1～約1.5:1の比率のプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテルおよびプロピレングリコールメチルエーテルである。

【0032】前記の低分子量両親媒性物質から生成される近三臨界点組成物は、これらの前記の低分子量両親媒性物質が界面活性剤として分類されていないので界面活性剤不含である。

【0033】しかしながら、近三臨界点組成物は、場合により、極性溶剤と、非極性または弱極性溶剤と、低分子量両親媒性物質および界面活性剤の混合物での界面活性剤とから生成することができ、低分子量両親媒性物質を用いることなく界面活性剤を用いる場合、界面活性剤は組成物中に濃度約5.0～約25.0重量%で存在する。界面活性剤を低分子量両親媒性物質含有組成物中で用いる場合、界面活性剤の濃度は約0.1～約25重量%であり且つ低分子量両親媒性物質の濃度は約5～約60重量%である。本発明において用いることができる界面活性剤は、非イオン、陰イオン、アミンオキシド、陽イオンおよび両性界面活性剤並びにそれらの混合物から成る群より選択される。界面活性剤を単独で用い且つ低分子量両親媒性物質を用いない場合、好ましくは、界面活性剤のHLBは約7～約14である必要がある。界面活性剤が低分子量両親媒性物質のセットのサブセットであることは理解されるべきである。低分子量両親媒性物質は界面で、例えば、油および水の界面で凝集体を生成しないが、むしろ低分子量両親媒性物質は溶液中に一様に分布している。ところが、界面活性剤は種々の相間

(空気／液体；液体／液体；液体／固体)の界面で濃縮しがちであり、それによって界面で凝集体を生成し且つ上記共存しうる相間の界面張力を減少させる。例えば、界面活性剤は油／液体界面で凝集体を生成し、しかも界面活性剤は溶液中に一様に分布していない。

【0034】更に、本組成物は、場合により極性溶剤の他に、非極性または弱極性溶剤および分散性両親媒性物質、水溶性酸を濃度約0.1～約15.0重量%、更に好ましくは約1～約10重量%で含むことができる。

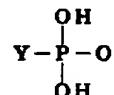
【0035】近三臨界点組成物の活性酸性成分は、場合により、近三臨界点組成物のpHを1～4の範囲まで低下させるように十分に強いカルボン酸でありうる。種々のカルボン酸がこの機能を果たすことができるが、浴室表面から石鹼かすおよび石灰スケールを効果的に除去すると同時になお組成物を脱安定化しないことが分かったものはポリカルボン酸であり、これらの内のジカルボン酸が好適である。シュウ酸からセバシン酸までの2個～10個の炭素原子を有するものを含むジカルボン酸基の

内、スペリン酸、アゼライン酸およびセバシン酸は一層低い溶解性を有し、したがって、本近三臨界点組成物中において他の二塩基性脂肪族脂肪酸ほど有用ではなく、それらいずれも飽和および直鎖状であるのが好ましい。シュウ酸およびマロン酸は還元剤としても有用であるが、精巧な硬質表面洗浄用には強すぎることがある。好ましいこのような二塩基酸は、2個～10個の炭素原子の酸範囲の中央部分のもの、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸およびビメリン酸、特に、混合物での幸いにも商業的に入手化可能であるそれらの内の最初の3種類である。二酸は、本発明の近三臨界点組成物中に含まれた後に部分的に中和されて、最大の機能的有効性に望ましい近三臨界点組成物中のpHを無事に生じることができる。

【0036】リン酸は、洗浄される酸感受性表面をその存在によって保護するのに役立つ追加の酸の一つである。三塩基酸であっても、それを部分的に中和して望ましい範囲の組成物pHを得ることができる。例えば、それを部分的に中和して二リン酸、例えば、NaH₂PO₄またはNH₄H₂PO₄にすることができる。

【0037】酸感受性表面を本組成物のジカルボン酸の溶解作用から保護するための2種類の追加の酸のもう一方であるホスホン酸は、明らかに理論的にのみ存在するが、その誘導体は安定であり且つ本発明の実施において有用である。このようなものは、本明細書中でその用語が用いられるホスホン酸であると考えられる。ホスホン酸は、構造

【化6】



(式中、Yは任意の適当な置換基であるが、好ましくは、YはアルキルアミノまたはN置換アルキルアミノである)を有する。例えば、本組成物の好ましいホスホン酸成分は、式N(CH₂PH₂O₃)を有するアミントリス-(メチレンホスホン)酸である。他の有用なホスホン酸には、エチレンジアミン-テトラ(メチレンホスホン)酸、ヘキサメチレンジアミン-テトラ(メチレンホスホン)酸およびジエチレントリアミン-ペニタ(メチレンホスホン)酸がある。このような種類の化合物は、1個～3個のアミノ窒素；低級アルキレンが1個または2個の炭素原子を有している3個または4個の低級アルキレンホスホン酸基；およびそれぞれ2個～6個の炭素原子を有する0～2個のアルキレン基の範囲で含むアミノアルキレンホスホン酸として記載することができ、1個または複数のアルキレンが存在し、そしてアミノアルキレンホスホン酸中に多数のこのようなアミノ窒素が存在する場合にアミノ窒素と結合している。近三臨界点組成物の望ましいpHで部分的に中和されていても

よいこのようなアミノアルキレンホスホン酸は、本発明の洗浄剤中において、特に、リン酸と一緒に存在する場合に望ましい安定化および保護効果を有し、洗浄剤の1種類または複数の二酸成分によるヨーロッパエナメル表面に対する有害な作用を防止することが分かった。通常、リン酸塩は、存在する場合、存在するリン酸基および/またはホスホン酸基それぞれの一塩である。効果的に石鹼かすに作用し且つ硬質表面、例えば、セラミックタイル、タイル間のポルトランドセメントおよびアクリルラテックスグラウト、磁器、磁製エナメル、ガラス、ガラス繊維並びに金属（例えば、クロムめっきおよびニッケルめっき）表面から容易に除去しうる形にそれを変換するのに十分な酸性度を有する全有機酸の内、グルタル酸若しくは部分的に中和された塩またはそれらのイオンの形は、それが効果的に働き且つ有害な負の性質がほとんどないので極めて好ましいが、若干の場合において、カルシウムおよびマグネシウム高級脂肪酸を酸性または部分的に中和された形に変換して、それらが（石鹼かすの形で）汚染している硬質表面からそれらを除去するのを助けることができる他の酸も（それらの有害な性質があるとしても許容しうる場合）用いることができる。

【0038】このような酸としては、水不溶性カルシウム塩を生成しないものがある。例えば、酢酸、コハク酸、プロピオン酸およびクエン酸をある種の状況において用いることができる。しかしながら、クエン酸は金属イオン封鎖性酸であり、隣接するセラミックタイル間に用いられたグラウト中の炭酸カルシウムからカルシウムを除去する性質があつてその使用に有害であり、そして他の前述の酸は、許容できない臭気ゆえにおよび/またはそれらがヒトの鼻および/または呼吸刺激を引起こすのでしばしば不十分である。当然ながら、使用状況下において毒性であるこのような酸も避けることが好ましい。したがって、グルタル酸をこのような石鹼かすに作用する酸として用いることが好ましい。統いて、本発明の洗浄剤の製造中にそれを望ましいpH範囲に部分的に中和しうる（するのが一般的である）が、このような酸の塩を用いることおよびそれらを望ましいpHに変換することは、更に本発明の範囲内であり、このような作業双方の製品が同一であることは理解される。したがつ ^{*40}

H₂O

安息香酸Na

トリエチレングリコールヘキシルエーテル

酢酸ヘプチル

酢酸ノニル

三臨界点または近三臨界点状態にある本発明の範囲内の組成物の配合の変化は容易に確認することができ、そして本発明は、その実験実施例を含む本明細書を相図と一緒に論及した場合に容易に理解される。

【0043】図1～2は、実施例1の組成物CおよびD

*て、「部分的に中和されたグルタル酸」を論及することにより、それは、部分酸性化グルタル酸塩（グルタレート）から、望ましいpHの部分中和グルタレートを洗浄剤の他の成分と一緒に直接含むことによって得られたこのような生成物も含むことを意味する。

【0039】本組成物は、場合により、ヒドロトロピックまたはコスマトロピックでありうる水溶性カオトロピック添加剤を約0.1～約15重量%、更に好ましくは、約1～約5重量%含むことができる。ヒドロトロピック物質は水の構造を弱体化（塩溶効果）、それによって水を両親媒性物質用の改良された溶媒にし、コスマトロピック（リオトロピック）物質は水の構造を増強し（塩析効果）、それによって水を両親媒性物質用には更に劣る溶媒にする。典型的なヒドロトロピック物質は、酢酸、エタノール、イソプロパノール、安息香酸ナトリウム、トルエンスルホン酸ナトリウム、キシレンスルホン酸ナトリウム、エチケングリコール、プロピレングリコール、ヨウ化物の金属塩、チオシアノ酸塩の金属塩、過塩素酸塩の金属塩、グアニジミウム塩である。カオトロピック添加剤の使用は、近三臨界点組成物を生成するのに用いられる極性溶剤、両親媒性物質および非極性溶剤の重量百分率を変化させることができる。

【0040】本発明の水性近三臨界点組成物の列挙された成分の他に、歯科用、皿洗い用、洗濯用および他の洗浄力用途のための補助材料が存在していてもよく、これらの材料としては、発泡増強剤、例えば、ラウリン酸またはミリスチン酸ジエタノールアミド；発泡抑制剤（望まれる場合）、例えば、シリコーン、高級脂肪酸および高級脂肪酸石鹼；防腐剤および酸化防止剤、例えば、ホルマリンおよび2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール；pH調整剤、例えば、硫酸および水酸化ナトリウム；香料；並びに着色剤（染料および顔料）を挙げることができる。

【0041】水性近三臨界点組成物は、酵素および/または漂白剤を含む洗浄剤組成物、例えば、漂白剤、少なくとも1種類の酵素および適当なリン酸塩または非リン酸塩ビルダー系を含むことができる繊物洗剤用組成物または自動皿洗い用組成物を製造するのに用いることができる。

【0042】典型的な洗浄剤組成物は、

19. 24%
1. 0 %
32. 5 %
35. 44%
11. 81%

の相図形であり、そこにおいて13は三臨界点組成物を示す。図面に関して、図1に「x」で印した点23の組成物は、水中5%の安息香酸Na溶液56.25重量%、トリエチレングリコールモノヘキシルエーテル25重量%および油（酢酸ヘプチル/酢酸ノニルの比率3:

1の混合物) 18. 15重量%を含む。

【0044】本発明の組成物の成分および機能的であるその比率についての前の説明において、本発明の範囲内の好ましい組成物に関する境界が得られたが、本発明の近三臨界点組成物を製造する探求者が特定の組成物の相図によって示された組成物の比率を、望ましい組成物が近三臨界区域内にあるように選択するということは明らかである。同様に、選択された三臨界点組成物は、水との接触によって親油性汚染が支持体から除去されるようにあるべきである。

【0045】相図のプロッティングに関しておよび望ましい三臨界点組成物の配合を決定するために発明者によって着手された実験において、本発明の範囲内の多数の異なる組成物が製造され且つ特性決定された。

【0046】本発明の近三臨界点組成物を製造することは、それらが三臨界点状態の転移を促進するためのエネルギーの追加をほとんど必要とせずに自発的に生成する傾向があるので比較的簡単である。しかしながら、組成物の均一性を促進するには、通常は混合を行ない、そして強制的ではないが、最初に両親媒性物質および水と一緒に混合した後に非極性溶剤または弱溶剤成分を混合することが望ましいことが分かった。通常、熱を用いることは不可欠ではなく、大部分の混合は約20~25°Cまたはそれ以上で実施するのが好ましい。

【0047】本発明の近三臨界点組成物のプレスボッティングおよび手動洗浄使用は複雑ではなく、独特のまたは変則的な操作を必要としない。したがって、このような近三臨界点組成物は、他の液体プレスボッティングおよび洗剤組成物と同様に用いることができる。

【0048】本発明の近三臨界点組成物は、このような表面に対してその上に注ぐことによって、布若しくはス

ポンジで塗布することによってまたは様々な他の接触手段によって適用することができるが、それらの粘度に応じて、手または指圧操作スプレーまたはスクリーズボトルから支持体上にそれらを噴霧することによる噴霧の形でそれらに適用するのが好ましい。このような応用は、親油性(通常、脂肪性または油性)汚れが除去されるべき皿、壁または床などの硬質表面上に適用することができます、またはモーター油などの親油性汚れで予め汚染された洗濯物などの織物上に適用することができる。本発明の組成物は洗剤として用いることができるし、そしてそれ自体を、皿洗い、床および壁洗浄および洗濯において液体洗剤が通常用いられる同様の方法で用いることができるが、それらをプレスボッティング剤として更に用いることは好適であり、その用途において、それらが支持体に対する親油性汚れの付着を遊離させるのに極めて有用であることが分かっており、それによって、更に多数の同様の本発明の洗剤組成物の適用によりまたは種々の市販の洗剤組成物を液体、バーまたは粒状形態で適用することによりはるかに容易に洗浄を促進する。

20 【0049】

【実施例】

実施例1

以下の実施例は本発明を例証するが制限しない。特に断らない限り、これらの実施例中、本明細書中および請求の範囲における部はいずれも重量百分率であり、そして温度は全て0°Cにおいてである。

【0050】配合物A~Gまでを下記の手順したがって製造した。

【0051】

30 【表2】

実施例1

組成物	A	B	C	D	E	F	G
水	30.5	27	19.38	25.31	40.7	35.71	33.03
ジエチレングリコールブチルエーテル	39						
トリエチレングリコールヘキシリエーテル			32	32.5		28.57	33.94
エタノール		15.33					
プロパノール		30.67					
ドバノール 91~25					5.58		
ドバノール 91~5					8.37		
酢酸ヘプチル			35.7	16.875			
酢酸ノニル			11.9	16.875			
酢酸デシル	30.5						
酢酸トリデシル		27					
4-ヘプタノン							33.03
2-ウンデカノン						35.71	
オクタン					42.84		
グルタル酸				8.44			
安息香酸ナトリウム			1.02				
酢酸1M溶液					0.37		
イソセリン二酢酸、ナトリウム塩					21.14		
粘度(25°C, 100秒 ⁻¹ , Pa.秒)	7×10 ⁻³	4×10 ⁻³	8×10 ⁻³	1×10 ⁻²	5×10 ⁻³	8×10 ⁻³	6×10 ⁻³
表面張力 (mN/m)	25.8	25.1	25.5	26.5	21.3	26.5	25.9
汚れ除去性能(*)							
タール汚れ	XX	X	XXX	XX	XX	XXX	XXX
脂肪汚れ	XXX						
石鹼かす	XX	X	XX	XXX	XX	XX	XX

(*) 性能は、数滴の組成物を汚れの上に注いだ後に汚れが除去される程度として評価され、約1分間の間いずれの機械的作用も用いることなくそれに作用させ且つそれを水で濯ぎ洗浄する。

【0052】XXX=完全に除去された。XX=部分的に除去された。X=ほとんど除去されない。

【0053】組成物A～Gまでは、最初に両親媒性物質および水または水と添加剤の溶液を室温で混合しながら生成することによって製造された。この溶液に対して室温で非極性溶剤(油)または弱極性溶剤を混合しながら加えて、近三臨界点組成物A～Gまでを生成した。見掛

40 粘度測定はカリムド(Carrimed)において25°Cで行なった。表面張力測定はラウダ(Lauda)において25°Cで実施した。

【0054】本発明をその種々の実施態様および図面に記載したが、当業者が、彼等以前の本明細書によって本発明から逸脱することなく代替物および同等物を用いることができることは明らかであるので、これらに制限されると考えるべきではない。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の水性三臨界点組成物の相図形を図示する。

(14)

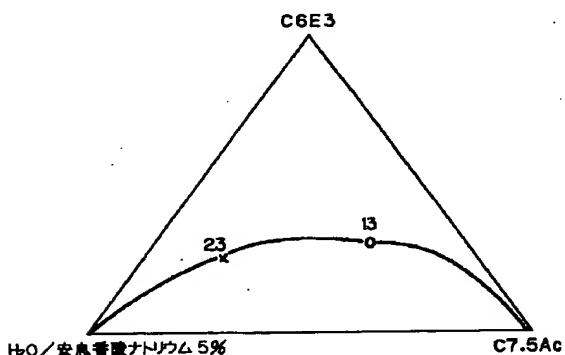
25

特開平6-306400

26

【図2】実施例1の水性三臨界点組成物の相図形を図示* *する。

【図1】



【図2】

